

Resolución de la ecuación integral de adsorción mediante el algoritmo EDCAIS

F. RUBIO, J. RUBIO, J. L. OTEO

Instituto de Cerámica y Vidrio
Arganda del Rey, Madrid

RESUMEN. Resolución de la ecuación integral de adsorción mediante el algoritmo EDCAIS.

En este artículo se presenta la resolución de la ecuación integral de adsorción mediante nuestra versión del algoritmo EDCAIS (Energy Distribution Computation from Adsorption Isotherm Utilizing the Smoothing Spline Functions). Este algoritmo resuelve la ecuación integral de adsorción de forma numérica para isothermas locales Cuasi-Langmuir con corrección a la multicapa. También se muestra la fiabilidad del método mediante el cálculo de la función de distribución de energías a partir de tres isothermas teóricas consistentes en uno, tres y cinco picos gaussianos.

El método EDCAIS se ha aplicado a tres sistemas experimentales correspondientes a la adsorción de benceno sobre fibras de carburo de silicio, vidrio E y vidrio E organofilizado con γ -aminopropiltrióxido. Las funciones de distribución obtenidas se han comparado con las determinadas por otros métodos aproximados. Los resultados han demostrado que el método EDCAIS permite diferencias mayor cantidad de centros de adsorción en las superficies estudiadas.

PALABRAS CLAVE. Adsorción, ecuación integral, EDCAIS.

1. INTRODUCCION

Los sólidos ordinarios poseen normalmente una superficie que es energéticamente heterogénea y esta heterogeneidad se mostrará en la mayoría de las propiedades superficiales. Esta heterogeneidad superficial es consecuencia, entre otros factores, de las variaciones en la estructura cristalina, defectos cristalinos, porosidad, impurificaciones superficiales, etc. (1).

Dicha heterogeneidad superficial, en términos de una distribución de potenciales de adsorción, sería determinable a partir de medidas de equilibrio de la adsorción en la monocapa a partir de medidas conocidas de presiones y temperaturas (2).

En los últimos veinte años, el intento de representar dicha heterogeneidad superficial a partir de isothermas de adsorción ha recibido una gran atención desarrollándose modelos de adsorción para superficies heterogéneas.

El cálculo de la heterogeneidad superficial mediante datos de adsorción se lleva a cabo mediante la resolución de la ecuación integral de adsorción. Esta ecuación integral tiene la forma:

$$\Theta_t(p) = \int_{U_{\min}}^{U_{\max}} \Theta(p,U) F(U) dU \quad T = \text{cte.} \quad [1]$$

donde p es la presión de equilibrio, U es la energía de adsorción, $\Theta(p,U)$ es la isoterma local de adsorción y $F(U)$ es la función de distribución de energías que hace referencia a la heterogeneidad superficial.

ABSTRACT. Resolution of the overall integral equation of adsorption by EDCAIS method.

In this work the resolution of the integral equation for the overall adsorption isotherm is presented that resolution is made according to our procedure of the EDCAIS algorithm (Energy Distribution Computation from Adsorption Isotherm Utilizing the Smoothing Spline Functions). This algorithm solves the integral equation by numerical methods using the quasi Langmuir isotherm corrected on the multilayer as the local adsorption isotherm. This method has been proved using three theoretical isotherms consisting on one, three and five gaussian peaks.

The EDCAIS method has been applied to three experimental systems, consisting of benzene as adsorbate and silicon carbide fibres, E-glass and E- γ -APS as adsorbents. Energy Distribution Functions have been tested with those obtained using other methods. Results have shown that EDCAIS method gives distribution functions of best resolution of adsorption sites.

KEY WORDS. Adsorption, Integral Equation, EDCAIS.

La expresión $F(U) dU$ denota la fracción de sitios con energías de adsorción U y $U+dU$, mientras que $\Theta(p,U)$ indica la fracción de sitios cubiertos por moléculas adsorbidas a la presión de equilibrio p y energía de adsorción U (3).

La ecuación [1] es una ecuación integral lineal de Fredholm de 1.^{er} orden definida como:

$$g(x) = \int_a^b K(x,y) f(y) dy \quad [2]$$

La resolución de esta ecuación es bastante compleja ya que en el supuesto de que se conozcan $g(x)$ y $K(x,y)$ no existe una única solución para $f(y)$ sino que existen infinitas funciones que son solución. Además uno de los principales problemas en la resolución de la ecuación [2] es debido a que una pequeña perturbación en los datos de $g(x)$ produce una gran perturbación en la solución de $f(y)$ (4).

Así la determinación de la distribución de energías a partir de la isoterma de adsorción experimental es uno de los problemas más difíciles en la teoría de adsorción de gases sobre superficies heterogéneas.

Dos dificultades afectan a la solución de la ecuación integral respecto a la distribución de energías. La primera de ellas es el carácter desafortunado de la propia ecuación integral y la segunda es la necesidad de asumir a priori la isoterma local de adsorción, $\Theta(p,U)$.

La primera dificultad ha sido tenida en cuenta mediante la evaluación de la función de distribución de energías, $F(U)$, mediante métodos numéricos a partir de datos de adsorción (5).

En consecuencia, los métodos numéricos más importantes para la resolución de la ecuación integral de adsorción

se pueden dividir en tres grupos: 1. Métodos interactivos; 2. Métodos de regularización; 3. Métodos que utilizan transformaciones integrales. Una revisión de todos estos métodos se encuentra en la bibliografía (6).

La segunda dificultad también ha sido considerada por varios autores (7, 10) pero solamente han estudiado la resolución de la ecuación integral para diferentes tipos de isoterma locales. Sin embargo, la cuestión más importante es la elección de la isoterma local de adsorción que nos asegure la correcta interpretación física de los datos de adsorción. Esta cuestión no puede ser resuelta satisfactoriamente debido a que la descripción por parte de la termodinámica estadística del proceso de adsorción se encuentra lejos de la perfección; sin embargo, se puede encontrar un criterio aproximado que facilita la elección de la isoterma local de adsorción.

2. ECUACION INTEGRAL PARA ISOTERMAS CUASI-LANGMUIR

La ecuación integral fundamental para la adsorción de gases localizada en la monocapa sobre sólidos energéticamente heterogéneos, los cuales muestran una distribución aleatoria de sitios de adsorción sobre la superficie, fue derivada por Hill (21) en términos de la termodinámica estadística. Dicha ecuación integral se expresa como sigue:

$$\Theta_t^o(p) = \int \frac{K(U) p g(\omega, \Theta_t^o)}{1 + K(U) p g(\omega, \Theta_t^o)} F(U) d(U) \quad T = \text{cte.} \quad [3]$$

donde

$$K(U) = \frac{1}{A_o} \exp \frac{(U)}{(RT)}$$

siendo Θ_t^o el recubrimiento superficial de la monocapa a la presión de equilibrio p y a la temperatura T , A_o es el factor preexponencial de Langmuir, $g(\omega, \Theta_t^o)$ es la función que nos describe las interacciones laterales localizadas en la monocapa y ω es la energía de interacción entre las moléculas adsorbidas en la monocapa. La función $g(\omega, \Theta_t^o)$ puede ser representada en el modelo de adsorción de Langmuir (22):

$$g(\omega, \Theta_t^o) = 1 \quad \omega = 0 \quad [4]$$

Para describir la isoterma local de adsorción en multicapa, la ecuación integral [1] toma la forma:

$$\Theta_t(p) = \int_{\Delta} \frac{C(U) h}{(1-h) \{1-h + C(U) h\}} F(U) dU \quad [5]$$

donde

$$\Theta = a/a_o \quad [6]$$

$$h = p/p_s \quad [7]$$

$$C(U) = K(U) p_s \quad [8]$$

Θ es el recubrimiento superficial en multicapas definido como la relación de la cantidad adsorbida a y la capacidad de la monocapa a_o , h es la presión relativa, p_s es la presión de saturación del vapor y Δ es el intervalo $U_{min} U_{max}$. Si se introduce una nueva variable y y definida como:

$$y = \frac{p}{1-h} \quad [9]$$

la ecuación [5] se transforma en:

$$\Theta_t^o(y) = \Theta_t(1-h) = \int_{\Delta} \frac{K(U) y}{1 + K(U) y} F(U) dU \quad [10]$$

Y si se tienen en cuenta las interacciones laterales:

$$\Theta_t^o(p) = \Theta_t(1-h) = \int_{\Delta} \frac{K(U) p g(\omega, \Theta_t^o)}{1 + K(U) p g(\omega, \Theta_t^o)} F(U) dU \quad [11]$$

Las ecuaciones [10] y [11] se pueden representar conjuntamente:

$$\Theta_t^o(y) = \int_{\Delta} \frac{K(U) y}{1 + K(U) y} F(U) dU \quad [12]$$

donde:

$$\Theta_t^o = \frac{a}{a_o} (1-h) \quad [13]$$

Nuestra versión del programa EDCAIS calcula la función de distribución de energías $F(U)$ mediante la inversión de la ecuación integral [12].

3. TRANSFORMADAS DE STIELTJES

La ecuación integral [12] puede resolverse normalmente con respecto a $F(U)$ asumiendo el intervalo $\Delta = (U_{min}, \infty)$. Dicha ecuación integral puede modificarse fácilmente obteniéndose las denominadas transformadas de Stieltjes, las cuales tienen propiedades bien conocidas (11). Para este propósito, pueden definirse dos nuevas variables t y x de forma que:

$$K = \exp(t) + K_{min} \quad -\infty < t < \infty \quad [14]$$

$$1/y = \exp(x) - K_{min} \quad \ln(K_{min}) \leq x < \infty \quad [15]$$

donde:

$$K_{min} = \frac{1}{A_o} \exp \frac{(U_{min})}{(RT)} \quad [16]$$

La energía de adsorción h puede expresarse como:

$$U = RT (\ln K + \ln A_o) \quad [17]$$

Teniendo en cuenta las definiciones dadas para x y t , podemos transformar la ecuación integral [12] en las transformadas de Stieltjes:

$$q(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(t) dt}{1 + \exp(x-t)} \quad [18]$$

donde

$$q(x) = \Theta_t^o \frac{1}{\exp(x) - K_{min}} \quad [19]$$

$$f(t) = RT F \{U(t)\} \quad [20]$$

y

$$U(t) = RT [U \exp(t) + K_{min}] + \ln A_o \quad [21]$$

La función $f(t)$ que aparece en la Ec. [18] puede evaluarse mediante las siguientes expresiones:

$$f(t) = (2\pi i)^{-1} \{q(t - i\pi) - q(t + i\pi)\} \quad [22]$$

o bien

$$f(t) = \left. \frac{-d q(x)}{dx} \right|_{x=t} + \frac{\pi^2}{3!} \left. \frac{d^3 q(x)}{dx^3} \right|_{x=t} - \frac{\pi^4}{5!} \left. \frac{d^5 q(x)}{dx^5} \right|_{x=t} \quad [23]$$

y realizando la inversa de la ecuación [22] se obtiene la función de distribución de energías.

La ecuación [20] nos muestra que la relación entre $f(t)$ y $F(U)$ es de forma sencilla, es decir, se identifica mediante una fórmula sencilla.

4. CALCULO DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE ENERGIAS MEDIANTE LA UTILIZACION DE LAS FUNCIONES SPLINE CUBICAS

El cálculo de la función $f(t)$, dado en las ecuaciones [22] ó [23], requiere que la función $g(x)$ se encuentre expresada en forma analítica. Para lo cual distinguimos los puntos $(y_i, \Theta_i(y_i))$ ($i = 1, n$) de la isoterma experimental. Transformamos la función $\Theta_i(y)$ en una nueva función $q(x)$ donde $x = \ln(1/y + K_{min})$ y $K_{min} = 1/y$.

Como puede comprobarse, x es una función decreciente debido a que $K_{min} = cte.$ y los valores de y van creciendo sucesivamente. Introduciendo una nueva variable z , definida como $z = -x = -\ln(1/y + K_{min})$ de esta forma hacemos que la función sea creciente. Denotemos $q(-z)$ por $Q(z)$ y de esta forma esta última función puede ser aproximadamente las funciones spline cúbicas:

$$Q(z) = \begin{cases} s_1(z) & \text{para } z_1 = z = z_2 \\ s_i(z) & \text{para } z_i = z = z_{i+1} \\ s_n(z) & \text{para } z_n - 1 = z = z_n \end{cases} \quad [24]$$

y donde $s_i(z)$ se puede definir como:

$$s_i(z) = a_i + b_i(z - z_i) + c_i(z - z_i)^2 + d_i(z - z_i)^3 \quad i = 1, n - 1 \quad [25]$$

Para aproximar la función $Q(z)$ mediante funciones spline, se deben cumplir las siguientes condiciones (23, 24):

1. Condición de diferenciación: Debe tener dominio; de acuerdo con esta condición, la función $Q(z)$ debe poseer primera y segunda derivada en cada punto.

2. Condición de interpolación:

$$Q(z_i) = Q_i \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, n \quad [26]$$

3. La condición de mínima curvatura

$$\int_{z_1}^{z_n} (d^2 Q(z) / dz^2)^2 dz = \text{mínimo.} \quad [27]$$

Combinando la ecuación [25] con la [22] y haciendo algunas transformaciones matemáticas, obtenemos (3):

$$F(U) = (RT)^{-1} [d_i \{3(x_i - t_k)^2 - \pi^2\} + 2c_i (x_i - t_k) + b_i] \quad [28]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Validez del método EDCAIS

En este apartado se intentará demostrar la validez del método para el cálculo de tres tipos de funciones de distribución de energías teóricas. Estas funciones de distribución

de energías teóricas constan de uno, tres y cinco picos gaussianos definidos mediante la siguiente expresión matemática:

$$F(U) = \sum_{j=1}^m f_j \exp(-(2\Delta_j^2)^{-1} (U_j - U)^2) \quad [29]$$

donde f_j, Δ_j y U_j son los distintos parámetros de la distribución gaussiana.

Los tres tipos de funciones de distribución teóricas se encuentran representadas en la fig. 1.

Una vez sustituidos los valores de f_j, Δ_j y U_j en la ecuación [29] obtenemos el valor de $F(U)$ a partir del cual puede calcularse el valor de Q_i mediante la ecuación integral de adsorción. Para el cálculo de Q_i se utilizó el método de trapezios con extrapolación de Richardson con doble precisión aritmética. De esta forma obtenemos los valores teóricos de Q_i a partir de los cuales y aplicando el método EDCAIS se intentará recalcular las distintas funciones de distribución de energías.

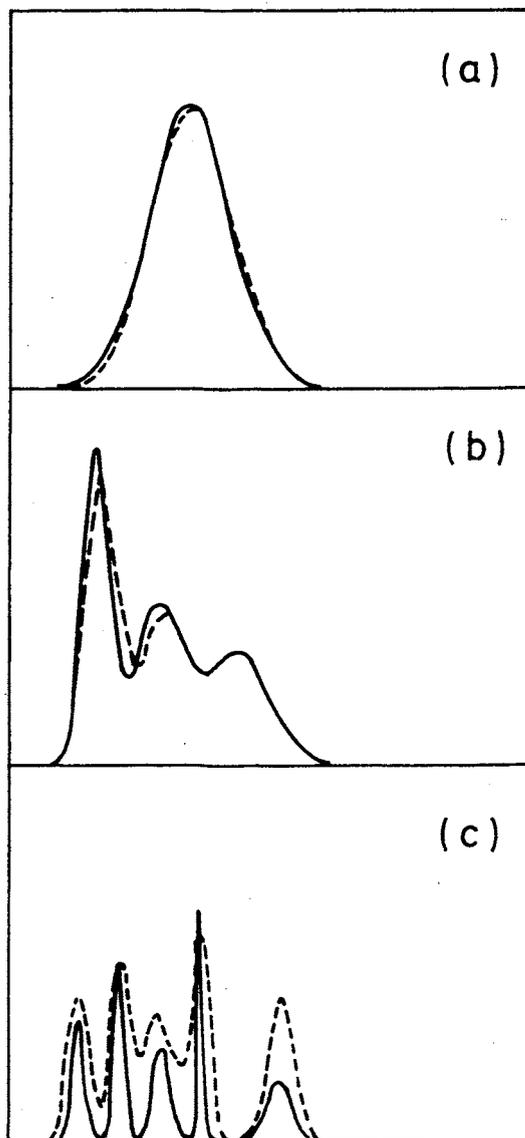


Fig. 1. Funciones de distribución teóricas consistentes en uno, tres y cinco picos gaussianos. — Teórica. --- Recalculada.

Los resultados obtenidos para una, tres y cinco gaussianas se muestran en la fig. 1.

Puede comprobarse claramente cómo las funciones de distribución de energías recalculadas mediante el método EDCAIS se ajustan bastante bien a las teóricas. Es de notar que a medida que aumenta el número de picos de la función de distribución de energías teórica, la recalculada discrepa más. Ahora bien, es importante decir que el número de picos se mantiene, al igual que la posición de los mismos.

5.2. Comparación entre el método EDCAIS y otros métodos utilizados para calcular $F(U)$ en sistemas experimentales

Entre los distintos métodos utilizados para el cálculo de $F(U)$, los de más amplio uso han sido el Aproximación por Condensación (CA) desarrollado por Harris (12) y el de Aproximación Corregido Asintóticamente (ACA) desarrollado por Hobson (13). En el primero la resolución de la ecuación integral de adsorción se lleva a cabo sustituyendo la isoterma local por una función escalón la cual depende del tipo de isoterma local, por lo que pueden ser utilizadas cualquiera de las conocidas (Langmuir, Hill-de Boer, DR, etc.). En este trabajo hemos elegido la de Langmuir ya que es la que utiliza el método EDCAIS. El segundo método utiliza la mezcla de una función escalón y una corrección asintótica en la zona de pequeñas presiones de acuerdo con la ecuación de la ley de Henry. La ecuación obtenida para $F(U)$ no depende del tipo de isoterma local sino de la total, sin embargo, si se quieren tener en cuenta las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas cuando el recubrimiento es ya considerable, debe de utilizarse una isoterma local para obtener dicha contribución. Para este caso hemos elegido el Método Rudzinski y col. (14) los cuales utilizan la isoterma de Langmuir.

Los sistemas experimentales elegidos han sido: fibras de SiC (Nicalon), vidrio E y vidrio E organofilizado con agente de acoplamiento γ -APS. Las fibras de SiC fueron utilizadas sin ningún tratamiento. Estas fibras eran fibras continuas con un diámetro medio de $7\mu\text{m}$ y una superficie específica de $0,14\text{ m}^2/\text{g}$ (N_2 , BET). El vidrio E fue suministrado en forma de bolas de 2 cm. de diámetro las cuales fueron lavadas sucesivas veces, secadas y posteriormente trituradas en atmósfera de nitrógeno hasta obtener partículas de un diámetro de $6,8\mu\text{m}$ y una superficie específica de $1,56\text{ m}^2/\text{g}$. Una parte de este polvo de vidrio E fue organofilizado con γ -aminopropil-trietoxisilano (γ -APS) suministrado por la Unión Carbide, utilizándose una concentración del 5 % en volumen de disolución acuosa a la temperatura de 20°C , $\text{ph} = 6$ y tiempo de organofilización de dos minutos. Una descripción del proceso de organofilización puede encontrarse en (15, 16).

El vidrio después de organofilizado tuvo un tamaño de partícula de un diámetro de $8,6\mu\text{m}$ y una superficie específica de $1,28\text{ m}^2/\text{g}$.

Las funciones de distribución obtenidas corresponden a las isotermas de adsorción de benceno (Merck, p.a.) sobre las fibras y los vidrios, a temperatura de 30°C . Las isotermas fueron obtenidas según el método de Análisis Frontal por Puntos Característicos (17). Una descripción del proceso experimental de obtención de las isotermas de adsorción y del equipo utilizado se encuentra en (18).

En la fig. 2 se muestran las $F(U)$ obtenidas para el sistema SiC-Benceno según los métodos CA, ACA y EDCAIS. El método CA da una función de distribución de tipo gaussiano donde no son apreciables distintos centros activos. El método

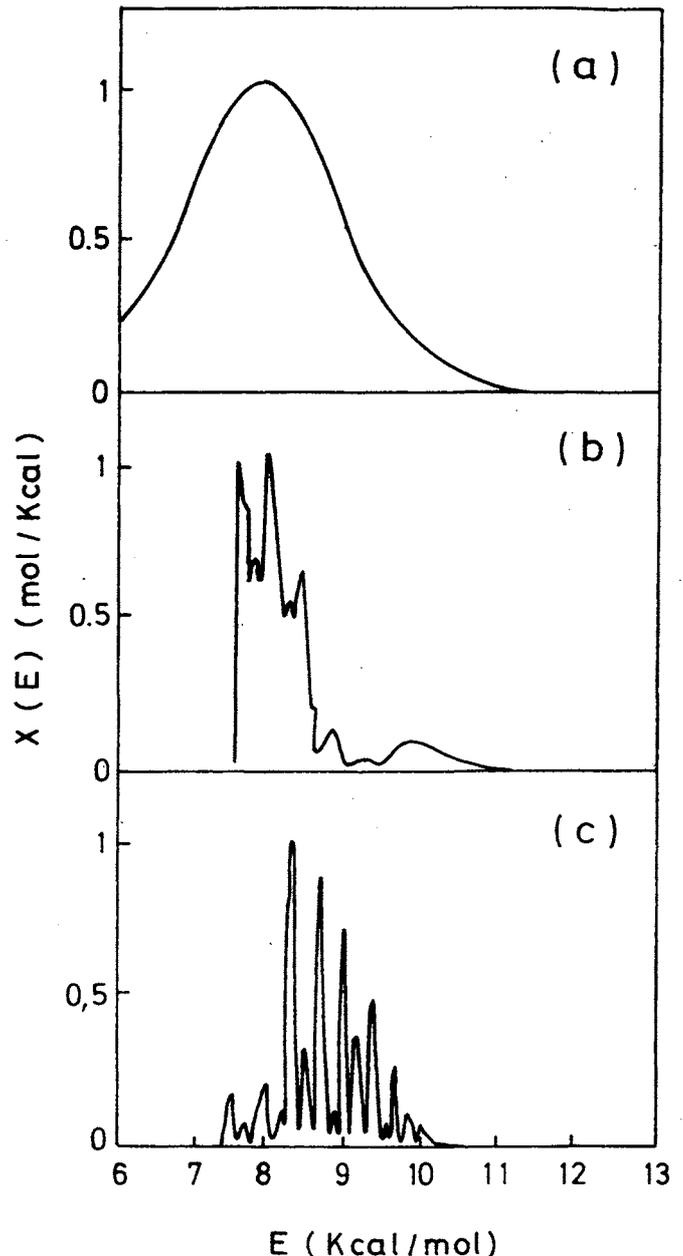


Fig. 2. Funciones de distribución de energías correspondientes a la adsorción de benceno sobre fibras de SiC. Métodos: a) CA, b) ACA, c) EDCAIS.

CA siempre proporciona funciones $F(U)$ globales cuyos únicos cambios son en la forma, que depende de la isoterma local, y en la posición en el eje de energías que dependen de la interacción sólido-vapor (15).

El método ACA proporciona una $F(U)$ con distintos picos (máximos) los cuales deben ser asociados a centros activos de la superficie del SiC y que son agrupados por interacciones con el benceno (19).

El método EDCAIS da una $F(U)$ con una gran cantidad de picos claramente definidos y que, al igual que en el método ACA, deben ser centros de adsorción del SiC. Esta gran cantidad de puntos activos del SiC puede ser originada por su composición heterogénea, pues ha sido demostrado que en estas fibras no sólo existe SiC sino también sílice cristalina y amorfa y carbón (19). No obstante la asignación de todos estos picos a interacciones entre el SiC y el benceno es prácticamente imposible.

La fig. 3 muestra las $F(U)$ obtenidas para el sistema vidrio E-Benceno. El método CA proporciona una función gaus-

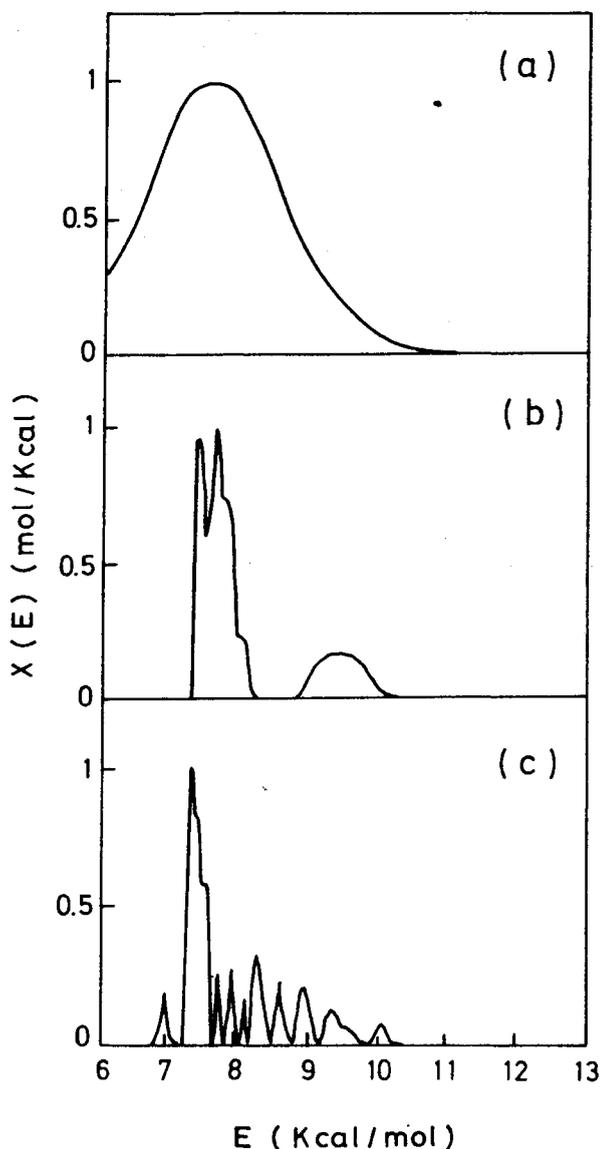


Fig. 3. Funciones de distribución de energías correspondientes a la adsorción de benceno sobre vidrio E. Métodos: a) CA, b) ACA, c) EDCAIS.

siana análoga a la del SiC, como ya se ha comentado anteriormente, pero situada en distinta posición en el eje de energías, en este caso la posición del máximo de $F(U)$ se encuentra ligeramente desplazado hacia menores energías que la del SiC. El método ACA da una $F(U)$ con distintos máximos claramente diferenciados. Existen en esta $F(U)$ dos zonas de energías fundamentales, la primera se encuentra entre 7,5 y 8,2 Kcal/mol y la segunda entre 9 y 10 Kcal/mol. De acuerdo con estudios anteriores (15) la primera zona debe ser originada por la interacción del benceno en la estructura vítrea formada por dos fases, una rica en sílice y otra en óxido de boro (pues este vidrio está separado en fases). La segunda zona debe corresponder a la interacción del benceno con los hidroxilos superficiales (libres, vecinales, etc.) correspondientes a átomos de silicio o de boro fundamentalmente (20).

La función de distribución obtenida mediante el método EDCAIS origina de nuevo una gran cantidad de máximos o picos claramente diferenciados y que deben ser originados por la interacción del benceno con cada uno de los centros activos comentados anteriormente, sin embargo, la asignación es difícil, pudiendo decir únicamente que el pico de mayor altura y anchura debe corresponder a la fase mayoritaria en el vidrio E, que es la sílice.

En la fig. 4 se muestran las $F(U)$ obtenidas para la adsorción de benceno sobre vidrio E organofilizado con γ -APS. La $F(U)$ correspondiente al método CA de una forma totalmente gaussiana y en este caso desplazada ligeramente hacia mayores energías que para el vidrio E original. El método ACA da una función de distribución con dos picos o zonas de energías, una de ellas muy clara situada entre 7,5-8,5 Kcal/mol y otra de muy pequeña intensidad entre 9,5-10,5 Kcal/mol. En este caso no se aprecian picos claros por lo que debemos suponer que no existen, tras la organo-

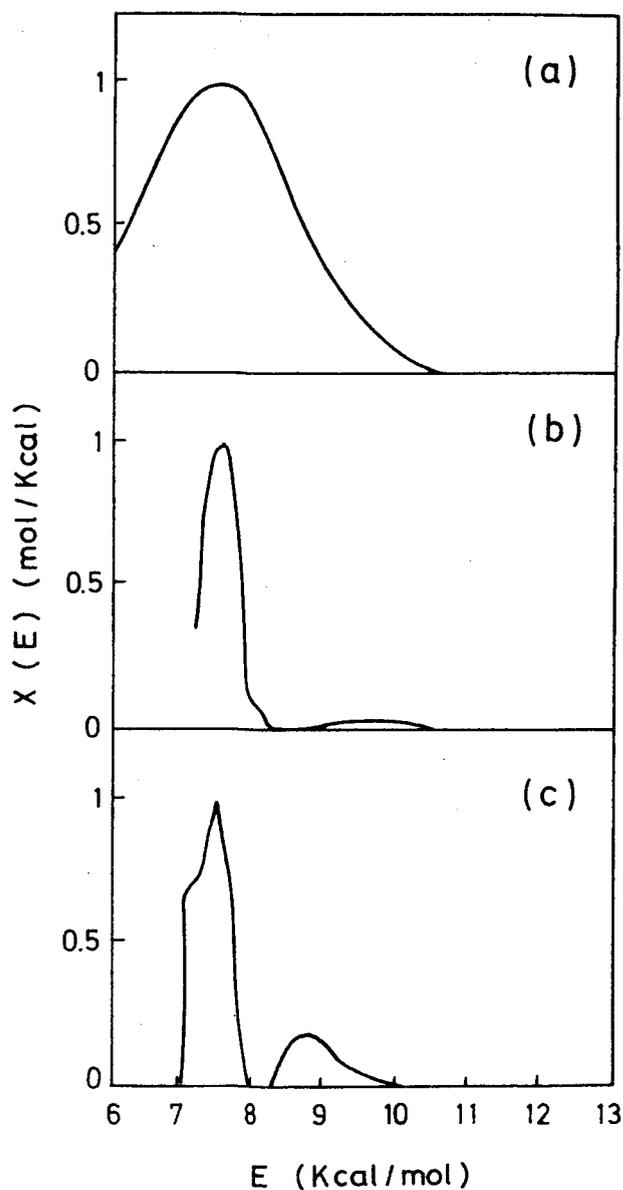


Fig. 4. Funciones de distribución de energías correspondientes a la adsorción de benceno sobre vidrio E organofilizado con γ -APS. Métodos: a) CA, b) ACA, c) EDCAIS.

filización, centros de adsorción diferenciados, sino que el agente γ -APS se ha unido a ellos bloqueándolos y la F(U) obtenida corresponde a la interacción del benceno con la capa orgánica del γ -APS unidos a la superficie del vidrio E (15). La F(U) que se obtiene mediante el método EDCAIS corrobora lo que se acaba de comentar, que en ella aparecen ahora tan solo dos picos, o mejor dicho, dos zonas muy claramente diferenciadas, habiendo desaparecido prácticamente la gran cantidad de picos que aparecían en el vidrio E original. Por lo tanto el γ -APS debe unirse al vidrio E por los centros activos de éste.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha tratado de exponer las posibilidades que aporta el método EDCAIS a la hora de obtener funciones de distribución de energías superficiales de sólidos cerámicos y vítreos. El método EDCAIS reproduce con bastante exactitud isoterma que provengan de sólidos con un amplio intervalo de heterogeneidades siendo más exacto cuando éstas disminuyen.

El método EDCAIS proporciona funciones de distribución con una gran cantidad de picos que deben ser originados por distintos centros de adsorción del sólido, es decir, que proporcionan una mayor resolución de la heterogeneidad superficial que la que dan los métodos CA y ACA, no obstante la interpretación fisicoquímica de los resultados es más difícil.

Comparando los resultados obtenidos para los tres sistemas estudiados podríamos concluir que las fibras de SiC poseen una gran heterogeneidad superficial en la cual prácticamente todos los centros activos se encuentran en proporciones parecidas. El vidrio E es menos heterogéneo que las fibras de SiC pero existe un grupo de centros activos muy diferenciado del resto y que nosotros hemos asignado a la fase de sílice. En el vidrio E organofilizado con γ -APS disminuye en gran medida la heterogeneidad superficial siendo ahora indistinguibles los centros activos ya que estos han sido tapados por el agente de acoplamiento, no obstante aún quedan en este vidrio dos zonas de energías donde tiene una mayor interacción el benceno.

BIBLIOGRAFIA

- VOS, C. H. W.; KOOPAL, L. K.: Surface Heterogeneity by Gas Adsorption: Improved Calculation of the Adsorption Energy Distribution Function Using a New Algorithm named CAESAR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 105, n.º 1, 183-196 (1985).
- ROSS, S.; MORRISON, I. D.: Computed Adsorptive Energy Distribution in the Monolayer CAEDMON. *Surface Science*, 52, 103-119 (1975).
- BRAUER, P.; FASSLER, M.; JARONIEC, M.: Numerical Solutions of the Adsorption Integral Equation Utilizing the Spline Functions. *Thin Solid Films*, 123, 245-272 (1985).
- RUBIO, F.: Análisis de la heterogeneidad energética superficial de sólidos mediante la adsorción de n-He-xano. U. Complutense de Madrid, 42 (junio 1988).
- BRAUER, P.; JARONIEC, M.: Gas Adsorption on Energetically Heterogeneous Solid Surfaces: on the Choice of Local Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 108, 1, 50-59 (1985).
- RUBIO, J.; RUBIO, F.; OTEO, J. L.: Análisis de la función de distribución de energías para superficies heterogéneas a partir de isoterma de adsorción gas-sólido. *Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidrio*. Pendiente de publicación.
- CEROFOLINI, G. F.: Localized Adsorption on Heterogeneous Surfaces. *Thin Solid Films*, 23, 179 (1974).
- JARONIEC, M.: Adsorption on Heterogeneous Surfaces Exponential Equation for the overall Adsorption Isotherm. *Surface Science*, 50, 553-564 (1975).
- ADAMSON, A. W.; LING, I.; DORMANT, L.; OREM, M. J.: Physical Adsorption on Heterogeneous Surfaces. *Colloid Interface Science*, 21, 445 (1966).
- JARONIEC, M.; SOKOLOWSKI, S.; CEROFOLINI, G. F.: Adsorption parameters and the form of Energy Distribution Functions: A) Discussion. *Thin Solid Films*, 31, 321 (1976).
- TITCHMARSH, E. C.: Introduction to the Theory of Fourier Integrals. Oxford University Press, London, (1959).
- HARRIS, L. B.: Adsorption on a Patchwise heterogeneous Surface. Mathematical Analysis of the Step-Function Approximation to the Local Isotherm. *Surface Sci.*, 10, 129-145 (1968).
- HOBSON, J. P.: A New Method for Finding Heterogeneous Energy Distribution from Physical Adsorption Isotherms. *Can. J. Phys.*, 43, 1934-1940 (1965).
- RUDZINSKI, W.; WAKSMUNDZKI, A.; LEBODA, R.; JARONIEC, M.: New Possibilities of Investigating Adsorption Phenomena by Gas Chromatography: Estimation of Adsorbent Heterogeneity from the Pressure Dependence of Retention Data. *Chromatographia*, 7, 663 (1974).
- RUBIO, J.: Adsorción de vapores orgánicos en superficies vítreas originales y modificadas. U. Complutense de Madrid (1987).
- ALONSO, M.: Adsorción de vapores orgánicos sobre vidrio E y polímeros orgánicos. U. Complutense de Madrid (1987).
- CONDER, J. R.: Thermodynamic Measurement by Gas Chromatography at Finite Solute Concentration. *Chromatographia*, 7, 8, 387-394 (1974).
- RUBIO, J.; RODRÍGUEZ, M. A.; DÍEZ, J. C.; OTEO, J. L.: Determinación de calores isotérmicos de Adsorción de Vidrios Silicobóricos. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 1, 25, 19-24 (1986).
- RUBIO, J.; RUBIO, F.; OTEO, J. L.: Corrosion of SiC Fibres with HNO₃. *J. Mat. Sci.*, 26, 2.841-2.845 (1991).
- RUBIO, F.; RUBIO, J.; OTEO, J. L.: Distribution of Active Sites on the E-Glass Surface. *J. Mat. Sci. Let.*, 11, 1.501-1.503 (1992).
- ROSS, S.; OLIVER, J. P.: On Physical Adsorption. Ed. John Wiley & Sons, NY, 17 (1964).
- BRUNAWER, S.; COPELAND, L. E.; KANBO, D. L.: The Langmuir and BET theories. *The Solid-Gas Interface*, Vol. II. Ed. E. A. Flood. Marcel Dekker Inc. NY, 77-103 (1967).
- REINSCH, C. H.: Smoothing by Spline Functions. *Numerische Mathematik*, 10, 177-183 (1967).
- POIRIER, D. J.: Piecewise Regression Using Cubic Splines. *J. Am. Statistical Association*, 68, 515-524 (1973).